



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **55064551 A**(43) Date of publication of application: **15.05.80**

(51) Int. Cl.

C07C 69/96
B01J 31/02
C07C 68/06

(21) Application number: **53136799**(22) Date of filing: **08.11.78**(71) Applicant: **NISSO YUKA KOGYO KK**

(72) Inventor: **HIDA TAKASHI**
KITAMURA SATOSHI
NIIZEKI JIRO

(54) PREPARATION OF DIALKYL CARBONATE**(57) Abstract:**

PURPOSE: To prepare the title compound, useful as a solvent of resins and paints, and an alkylating agent, etc., in high selectivity and yield, under mild conditions, by reacting an alkylene carbonate with an aliphatic alcohol in the presence of a phosphine compound as a catalyst.

reacting (A) an alkylene carbonate (e.g. ethylene carbonate) with (B) pref. 1W20 moles, based on 1 mole of (A), of an aliphatic alcohol (pref. 1W10C alcohol such as methanol and benzyl alcohol), in the presence of (C) pref. 0.5W20wt%, based on the raw materials, of a phosphine compound (e.g. methyl phosphine), in the absence or presence of an inert solvent such as benzene, at 50W150°C.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

CONSTITUTION: The title compound is prepared by

Reference (8)

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-64551

⑥ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

③ 公開 昭和55年(1980)5月15日

C 07 C 69/96

B 01 J 31/02

C 07 C 68/06

6347-4H

7059-4G

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

④ ジアルキル炭酸エステルの製造方法

⑦ 特 願 昭53-136799

⑦ 出 願 昭53(1978)11月8日

⑦ 発 明 者 飛田俊

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑦ 発 明 者 北村信志

⑦ 発 明 者 新関次郎

千葉市作草部町641-6

⑦ 出 願 人 日曹油化工業株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目
1番地

⑦ 代 理 人 弁理士 伊藤晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

ジアルキル炭酸エステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) アルキレンカーボネートと脂肪族アルコールを反応させて、ジアルキル炭酸エステルを製造するにあたり、ホスフィン化合物を触媒として使用することを特徴とする、ジアルキル炭酸エステルの製造方法。
- (2) ホスフィン化合物がトリアリールホスフィンである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。
- (3) ホスフィン化合物がトリアルキルホスフィンである特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

ジアルキル炭酸エステルは樹脂、造料等の各種材料又はアルキル化剤として有用な化合物であり、通常アルコールとホスゲンの反応により製造されるが、この方法によれば腐蝕性のホスゲンを使用するための危険性及び多量の塩化水素の副生等の欠点を有しており工業的に廉価の多い方法であった。

又、上記の方法の欠点を改良する製造法として、工業的に大量にかつ経済的に製造されているアルキレンカーボネートとアルコールをエステル交換反応させてジアルキル炭酸エステルを製造するにあたり、触媒としてアルカリ金属の有機化合物、アルコールド又は炭酸塩等を使用する方法(USP 3,642,838)、第3級脂肪アミンを使用する方法(USP 4,052,884)等が提案されている。しかし、これらの方法は反応に要する温度が高かったり、脱炭酸反応による副生成物であるアルキレングリコールモノアルキルエーテルが生成したり、目的物であるジアルキル

炭酸エステルが着色したりする等の欠点を有していた。

本発明者らは、これらの欠点のないアルキレンカーボネートとアルコールのエステル交換反応によるシアルキル炭酸エステルの製造法について種々検討を加えた結果、ホスフィン化合物を触媒として用いた場合、種々かなる条件下で高反応速度でしかも炭酸エステルをほとんど、あるいは全く伴わずに高選択率、高収率でエステル交換反応を生起せしめることを見出し本発明を完成するに至ったものである。

本発明は触媒としてホスフィン化合物の存在下アルキレンカーボネートと脂肪族アルコールを加熱反応させることを特徴とする所望のシアルキル炭酸エステルの製造方法である。
ここに用いられるアルキレンカーボネートとしては、具体的にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブテンカーボネート、2,3-ブテンカーボネートの如き低級アルキレン環状カーボネートであり、特にエチレ

特開昭55-64551(2)

ンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

又、ここに使用される脂肪族アルコールは、既述炭酸数1～10の範囲のものが好ましく、具体例としては、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、イソブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノールの如き低級脂肪族アルコール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール及びそれぞれの異性体の如き中級アルコール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコールの如き高級アルコールのフェニル置換体、エチレンジグリコールモノメチルエーテル、エチレンジグリコールモノエチルエーテル、エチレンジグリコールモノ(ノルマル、イソ)プロピルエーテル、エチレンジグリコールモノ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブタニールエーテル、プロピレンジグリコールあるいは、1,4-ブタンジエーテルのモノメチルエーテル、

-3-

-4-

モノエチルエーテル、モノ(ノルマル、イソ)プロピルエーテル、モノ(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルエーテルの如き低級アルコールのアルコキシ置換体、ハロゲン元素が塩素、臭素、ヨウ素であるエチレンハロヒドリン、プロピレンハロヒドリン、ブテンハロヒドリンの如き低級アルコールのハロゲン置換体などを例として挙げる事ができるが、特に好ましくは低級脂肪族アルコールを挙げる事ができる。

これら種々の脂肪族アルコールは所望するシアルキル炭酸エステルのアルキル基に対応して提供されるべきものである。

又、本発明の触媒として用いられるホスフィン化合物は第1級、第2級及び第3級の各種ホスフィン化合物が挙げられ、具体的にはメチルホスフィン、エチルホスフィン、(ノルマル、イソ)プロピルホスフィン、(ノルマル、イソ、第2級、第3級)ブチルホスフィン、アミルホスフィン、オクタールホスフィン、デシルホス

フィン、ドデシルホスフィン及びそれらの異性体、フェニルホスフィン、トリルホスフィン、ナフチルホスフィン、キシリルホスフィン等各種の $\text{C}_{10H_{21}}$ アルキル第1級ホスフィン又はアリール第1級ホスフィン、又はこれらアルキル基又はアリール基がハロゲン元素(但しハロゲン元素は塩素、臭素又はヨウ素である)、アルコキシ又はアリール基等で置換されたアルキル基又はアリール基である各種の第1級ホスフィン化合物、シメチルホスフィン、ジエチルホスフィン、ジプロピルホスフィン、ジブチルホスフィン、ジペンチルホスフィン、ジオクタールホスフィン、ジデシルホスフィン、メチルエチルホスフィン、メチル・プロピルホスフィン、エチル・ブチルホスフィン、メチル・オクタールホスフィン、メチル・ドデシルホスフィン、ジフェニルホスフィン、ジトリルホスフィン、メチル・フェニルホスフィン、エチル・フェニルホスフィン、メチル・トリルホスフィン、フェニルトリルホスフィン、及びそれらの異性体の如き各種の第2級

-5-

-6-

ホスフィン又はこれらアルキル基又はアール／ OH 基がハロゲン元素(但し、ハロゲン元素は塩素、臭素又はヨウ素である)、アルコキシ又はアール／ OR 基等で置換されたアルキル基又はアール／ OR 基である各種の第2級ホスフィン化合物、トリノアルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチル・ジエチルホスフィン、メチル・ジブチルホスフィン、メチル・ジフェニルホスフィン、エチル・ジフェニルホスフィン、ブチル・ジフェニルホスフィン、オクチル・フェニルホスフィン、ジブチル・フェニルホスフィン、ジフェニル・フェニルホスフィン、メチル・エチル・ブチル・オクチルホスフィン、メチル・エチル・フェニルホスフィン、エチル・ブチル・フェニルホスフィン、メチル・フェニル・トリルホスフィン、又はこれらアルキル基又はアール／ OR 基がハロゲン元素(但し、ハロゲン元素は塩

素、臭素又はヨウ素である)、アルコキシ又はアール／ OR 基等で置換されたアルキル基又はアール／ OR 基である各種の第3級ホスフィン化合物を例として挙げる事ができる。

本発明の触媒に際してはベンゼン、トルエンの如き不活性溶媒の存在下又は不存在下、常在又は加圧下、密閉式、連続式のいずれかの方式でも容易に実施することが出来る。

反応温度は特に限定されるものではないがあまり高温にすると反応速度は遅くなるが、かえって副反応反応が起って好ましくなく50〜150℃が好ましく本発明の目的を充分に達することが出来る。又本発明のアルケンカーボネートとアルコールの比は特に限定されるものではないが、反応混合物からの分離回収の容易なこと及びグリコールエーテルの生成を抑えるために通常当量ホスフィン又はアルコールを過剰に用いるのが好ましく、アルケンカーボネートとアルコールのモル比は1:1乃至1:2.0が好ましい。

-7-

-8-

又、触媒の使用量は特に限定されないが、希望の反応速度を実現するために反応原料に対し0.5乃至2.0重量%用いることが好ましい。本発明により得られた反応混合物はそのまゝ又は戸通、遠心分離等により触媒を分離するか又は化学的に不活性化(分解を含む)した後、ろ過操作等により高純度の目的とするジアルキル炭酸エステルを容易に得ることが出来る。回収された未反応原料及び分離された触媒は簡便に使用できることはいふまでもない。以下実施例によって本発明を説明する。

実施例1.

300mlのガラス製反応器にエチレンカーボネート30g、ノルマルブチノール12g、触媒としてトリフェニルホスフィン9gを仕込み、120℃で5時間加熱した。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジノルマルブチルカーボネート3.9gが生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率6.5%に相

当する。又、副生成した副生物であるエチレングリコールモノブチルエーテルは検出されなかった。

実施例2.

実施例1と同じ反応器にプロピレンカーボネート35g、ノルマルブチノール127g、触媒としてトリノルマルブチルホスフィン7gを仕込み、120℃で5時間反応させた。反応混合物をガスクロマトグラフで分析した結果、ジノルマルブチルカーボネート35gが生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率5.9%に相当する。又、プロピレングリコールモノブチルエーテルは検出されなかった。

実施例3.

内容積300mlのステンレス製オートクレーブにエチレンカーボネート50g、メチノール91g、触媒としてメチル・ジフェニルホスフィン11gを仕込み、加圧下120℃で5時間

-9-

-10-

反応させた。実施例1と同様に反応混合物を分析したところ、ジメチルカーボネート3.2gが生成し、これはエチレンジリコールモノメチルエーテルは、検出されなかった。

実施例4

実施例3と同じ反応器にプロピレンカーボネート5.0g、メタノール7.8g、触媒としてジフェニルホスフィン9gを仕込み、加圧下120℃で5時間反応させた。実施例1と同様に反応混合物を分析したところ、ジメチルカーボネート2.0gが生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率4.5%に相当する。又、プロピレンジリコールモノメチルエーテルは検出されなかった。

実施例5

実施例3と同じ反応器にエチレンカーボネート4.0g、エタノール10.5g、触媒として

特開昭55-64551(4)

ジフェニルホスフィン1.2gを仕込み、加圧下120℃で5時間反応させた。実施例1と同様に反応混合物を分析したところ、ジエチルカーボネート8.6gが生成し、これはエチレンカーボネートからの転化率6.7%に相当する。又、エチレンジリコールモノエチルエーテルは検出されなかった。

実施例6

実施例3と同じ反応器にプロピレンカーボネート4.5g、エタノール10.2g、触媒としてクロロジフェニルホスフィン10gを仕込み、加圧下120℃で5時間反応させた。実施例1と同様に反応混合物を分析したところ、ジエチルカーボネート2.5gが生成し、これはプロピレンカーボネートからの転化率4.8%に相当する。又、プロピレンジリコールモノエチルエーテルは検出されなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.